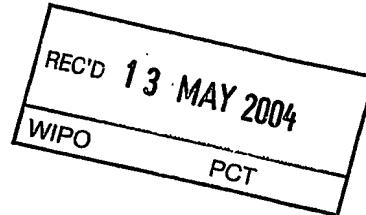


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

15. 04. 2004

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 24 892.7

**Anmeldetag:** 02. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH,  
64293 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Polymerbasierter Werkstoff

**IPC:** C 08 K, C 08 L, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 05. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

## **Polymerbasierter Werkstoff**

**Druckdatum: 2003-06-02 09:07**

**Speicherdatum: 2003-06-02 09:06**

### Polymerbasierter Werkstoff

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein polymerbasierter Werkstoff, dessen Herstellung und Verwendung.

5

10

Zum Einsatz in Gleitlagern im technischen Bereich werden vorwiegend metallische Materialien eingesetzt, wobei die Verwendung von polymerbasierten Werkstoffen hier deutliche Vorteile bei Gewicht und Verarbeitbarkeit verspricht.

15

20

25

30

35

Schon etabliert ist die Verwendung von polymerbasierten Werkstoffen für künstliche Gelenke bzw. Gelenkimplantate. Für künstliche Gelenke bzw. Gelenkimplantate kommen unterschiedliche Materialien und Materialkombinationen zum Einsatz, die sich vor allem in Preis und Haltbarkeit unterscheiden. Kombinationen einer geeigneten Metalllegierung mit ultrahochmolekulargewichtigem Polyethen (UHMWPE) gehören hierbei zu den preiswerten Ansätzen, die die Masse der Implantate ausmachen. Diese „metal-on-polymer“-Gelenkimplantate werden z.B. in WO 01/17464 (Depuy Int. Ltd.) beschrieben. Ein Nachteil der Metall-UHMWPE-Kombination ist die zwischen dem Metall und dem Kunststoff bestehende Haftreibung, wodurch das Kunststoffteil verschleissanfällig ist und die Empfindlichkeit des UHMWPE gegen Einbaufehler und Beschädigung beim Einbau, z. B. durch Kontaminationen mit Knochenpartikeln oder Knochenzement.

Mischungen aus Polytetrafluorethylen mit Ethylen-Propylen-Copolymeren sind aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-1 199 991 bekannt.

Aus dem Europäischen Patent EP-B-0 124 955 ist die Verwendung von Mischungen aus Polyolefinen mit Polytetrafluorethylen zur Steuerung der Reibungs- und Verschleißeigenschaften einer polymeren Matrix bekannt. Der Reibungskoeffizient der Polymermatrix wird durch den Zusatz

erniedrigt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Festigkeit und Härte, derartiger Polytetrafluorethylen-Komposite deutlich schlechter sind als die der ungefüllten Materialien.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines polymerbasierten Werkstoffes sowie eines Verfahrens zu dessen Herstellung, welches die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise dahingehend beseitigt, dass der Werkstoff in Gleitpaaren, wie  
10 Gleitlagern, Gelenkimplantaten oder künstlichen Gelenken, eine verminderte Reibung zwischen zwei Gleitpartnern bei gleichzeitig verbesserter Festigkeit des Materials ermöglicht.

15 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein polymerbasierter Werkstoff der im wesentlichen aufgebaut ist aus einer Polymer-Matrix in die mindestens ein fluoriertes Polymeres eingelagert ist und der dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Polymer-Matrix  
20 Metallocid-Partikel nanodispers und homogen verteilt sind.

In den erfindungsgemäßen Metallocid-Partikeln bedeutet Metall alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallociden gehören insbesondere Titan-, Zink-, Zirkon-, Cer- oder Silicium-dioxid.  
30

Erfindungsgemäß sind diese Metallocid-Partikel vorzugsweise mit nicht-aciden Nucleophilen wie Polyether-Ketten funktionalisiert.

35 Der Werkstoff enthält üblicherweise 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 - 5 Gew.-% Metallocid-Partikel.

Für die Verwendung der Metallocid-Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung hat es sich insbesondere im Hinblick auf die Abriebegenschaften als vorteilhaft erwiesen, wenn die Partikel rund sind und keine Kanten aufweisen; d.h. im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die Verhältnisse der drei aufeinander senkrecht stehenden Durchmesser der Partikel im Bereich 1:2 bis 2:1 und vorzugsweise im Bereich 1,5:1 – 1:1,5 liegen.

10

Weiter ist es vorteilhaft, wenn die Partikel nicht porös sind; d.h. die Oberfläche der Partikel im wesentlichen von deren äußerer Oberfläche gebildet wird.

15

Darüber hinaus ist es im Sinne der Abriebegenschaften und der Verarbeitbarkeit vorteilhaft, wenn die Metallocid-Partikel eine Teilchengrößenverteilung aufweisen bei der die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 500 nm unter 0,5 Gew.-% liegen, wobei vorzugsweise die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 100 nm unter 0,5 Gew.-% liegen und insbesondere bevorzugt die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 50 nm unter 0,5 Gew.-% liegen.

25

Als Metallocid-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen SiO<sub>2</sub>-Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind

monodisperse SiO<sub>2</sub>-Kerne mit einer Standardabweichung der mittleren Teilchendurchmesser von,5 % herstellbar.

5 Weiterhin sind als Ausgangsmaterial SiO<sub>2</sub>-Kerne bevorzugt, die mit (Halb)Metallen oder nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z.B. TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter SiO<sub>2</sub>-Kerne ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

10

15

20

25

30

35

Als Ausgangsmaterial sind auch einsetzbar monodisperse Kerne aus Metalloxiden wie TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Metalloidgemischen. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser SiO<sub>2</sub>-Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40 °C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitant, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kerne im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Als weiterer Zusatzstoff werden fluorierte Polymere eingesetzt. Generell eignen sich hier alle polymeren Materialien in denen eine entsprechende Fluorierung vorliegt. Dies können insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE), Polytrifluorchlorethylen und Copolymeren, die entsprechende Einheiten enthalten, sein. Dabei sind die fluorierten polymere in dem Werkstoff üblicherweise zu 1-50 Gew.-%, insbesondere 5-30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10-25 Gew.-% enthalten.

Als Polymer-Matrix kommen generell alle Arten von Polymeren in Frage. Im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Verwendungszweck für Gleitpaare sind jedoch Polyolefine, Polyamide und Polyetheretherketone bevorzugt.

5

Polyamide sind dabei insbesondere die unter den Bezeichnungen Nylon-6 und Nylon-6,6 bekannten Polymeren, die nach üblichen Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, erhalten werden können.

10

Polyetheretherketone sind hochfeste und temperaturbeständige Thermoplaste, die aus 4,4'-Difluobenzophenon und Dikalium-Hydrochinon hergestellt werden.

15

Unter Polyolefinen werden ganz allgemein makromolekulare Verbindungen verstanden, die durch Polymerisation von substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffverbindungen mit mindestens einer Doppelbindung im Monomer-Molekül erhalten werden können.

20

Olefin-Monomere weisen dabei vorzugsweise eine Struktur gemäß der Formel R<sub>1</sub>CH=CHR<sub>2</sub> auf, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe, die Wasserstoff und die cyclischen und acyclischen Alkyl- und Aryl- bzw. Alkylarylreste mit 1 bis 20 C-Atomen enthält.

25

Einsetzbare Olefine sind Monoolefine, wie zum Beispiel Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Oct-1-en, Hexadec-1-en, Octadec-1-en, 3-Methylbut-1-en, 4-Methylpent-1-en, 4-Methylhex-1-en, Diolefine wie z.B. 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Hexadien, 1,6-Octadien, 1,4-Dodecadien, aromatische Olefine, wie Styren, o-Methylstyren, m-Methylstyren, p-Methylstyren, p-tert.-Butylstyren, m-Chlorostyren, p-Chlorostyren, Inden, Vinylanthracen, Vinylpyren, 4-Vinylbiphenyl, Dimethano-octahydro-naphthalen, Acenaphthalen, Vinylfluoren,

30

35

Vinylchrysen, cyclische Olefine und Diolefine, wie zum Beispiel Cyclopenten, 3-Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, Norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, tert.-Ethyliden-2-norbornen, 7-Octenyl-9-borabicyclo-(3,3,1)nonan, 4-Vinylbenocyclobutan, Tetracyclododecen und weiterhin zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Acrylnitril, 2-Ethylhexylacrylat, Methacrylnitril, Maleimid, N-Phenylmaleimid, Vinylsilan, Trimethylallylsilan, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid, Isobutylen.

10

Insbesondere bevorzugt sind die Olefine Ethylen, Propylen und im allgemeinen weitere 1-Olefine, die entweder homopolymerisiert werden oder auch in Mischungen mit anderen Monomeren copolymerisiert werden.

15

Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz Polyethylen (PE) als Material für die Polymer-Matrix. Dabei wird als PE bevorzugt hochmolekulares PE (UHMWPE) verwendet, welches generell ein extrem hohes Molekulargewicht zwischen 3.9 bis 10.5 Mio g/mol besitzt. Mit steigender molarer Masse verbessern sich einige technisch wichtige Eigenschaften der Polyethylen e wie z.B. Verschleißfestigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Formbeständigkeit unter Wärmeeinfluss und Gleitfähigkeit. Gleichzeitig nimmt die Verarbeitbarkeit der hochmolekularen PE ab. Es ist daher auch ein Ziel der Erfindung, ein gut verarbeitbares PE in den Kompositen verwenden zu können, mit dem ähnlich gute oder bessere Eigenschaften zu erzielen sind, als mit den bisher gebräuchlichen PE.

20

25

30

35

Vorzugsweise weisen die Metallocid-Partikel auf ihrer Oberfläche oligomere oder polymeren Strukturen auf, die nicht-acide, nucleophile Gruppen enthalten. Dabei handelt es sich wiederum vorzugsweise um Polymere (wobei Oligomere im folgenden grundsätzlich mit unter dem Begriff Polymer verstanden werden), die auf die Oberfläche aufgepropft oder aufpolymerisiert, also auf der Oberfläche synthetisiert sind. Die Polymere können verzweigt oder unverzweigt sein; in einer bevorzugten

Ausführungsform sind die Polymere linear aufgebaut. Dabei können die nicht-aciden, nucleophilen Gruppen direkt in der Hauptkette enthalten sein, oder in Form funktioneller Gruppen oder kleiner Moleküle als Seitenkette vorliegen. Die Polymere können entweder direkt auf die ggf. 5 funktionalisierte Oberfläche aufgepropft oder aufpolymerisiert, also auf der Oberfläche synthetisiert sein oder über einen Spacer mit der Oberfläche verbunden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Spacer um ein inertes Polymer, wie 10 Poylethylen, Polypropylen oder Polystyrol oder um eine cyclische oder acyclische niedermolekulare Kohlenwasserstoffverbindung, besonders bevorzugt um eine Alkylkette mit 1-20 C-Atomen. Bei dem Polymeren, das nicht-acide, nucleophile Gruppen enthält, handelt es sich vorzugsweise um 15 einen Polyether, wie insbesondere Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder gemischte Polymere aus Etylen- und Propylenoxid, oder um Polyvinylalkohol, ein Polysaccharid oder ein Polycyclodextrin. Insbesondere bevorzugt ist es dabei erfindungsgemäß, wenn die 20 Metallocid-Partikel mit Polyethylenoxid funktionalisiert sind.

Erfindungsgemäß werden diese oligomeren oder polymeren Strukturen auf 25 die Metallocid-Partikel nach deren Bildung aufgebracht. Um die oligomeren oder polymeren Strukturen auf der Oberfläche der Kerne aufzubringen kann es, wie oben bereits ausgeführt, vorteilhaft sein, wenn die Oberfläche der Kerne funktionalisiert ist. Ein Verfahren bei dem die Oberfläche der Kerne vor dem Aufbringen der oligomeren oder polymeren Strukturen funktionalisiert wird, ist daher erfindungsgemäß bevorzugt. Insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, auf der Oberfläche solche chemischen 30 Funktionen anzubringen, die als aktives Kettenende eine Aufpropfung der Mantelpolymere ermöglichen. Hier sind als Beispiele insbesondere endständige Doppelbindungen, Halogenfunktionen, Epoxygruppen sowie polykondensierbare Gruppen zu nennen. Dabei kann die 35 Funktionalisierung direkt bei der Partikelherstellung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei funktionalisierte

Siliciumdioxidpartikel entsprechend der in EP-A-216 278 beschriebenen Methode durch Einsatz von Trialkoxysilanen, die bereits die gewünschte Gruppe zur Oberflächenfunktionalisierung tragen, erhalten. Die Modifizierung von Oberflächen, welche Hydroxygruppen tragen ist beispielsweise aus EP-A-337 144 bekannt. Weitere Methoden zur Modifizierung von Partikelloberflächen sind dem Fachmann insbesondere aus der Herstellung von Chromatographiematerialen wohl bekannt und in verschiedenen Lehrbüchern, wie Unger, K.K., Porous Silica, Elsevier 10 Scientific Publishing Company (1979) beschrieben.

Um eine nanodisperse und möglichst homogene Verteilung der Metalloxid-Partikel in der Polymer-Matrix zu erreichen, ist es vorteilhaft, sie bereits während des Polymerisationsprozesses einzubauen. Insbesondere UHMWPE wird gewöhnlich nicht extrudiert, sondern durch Heißpressen verarbeitet. Ein nachträgliches Beimengen von Füllstoffen führt dabei nicht zur gewünschten gleichmäßigen Verteilung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbasierten Werkstoffes aufgebaut im wesentlichen aus einer Polymer-Matrix in die mindestens ein Granulat mindestens eines fluorierten Polymeren und Metalloxid-Partikel eingelagert sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Metalloxid-Partikel und das mindestens ein fluoriertes Polymeres bereits während des Polymerisationsprozesses der Polymer-Matrix in die Matrix eingebunden werden.

Für den Einbau der Metalloxid-Partikel in die Polymer-Matrix während des Polymerisationsprozesses können hierzu mit geeigneten Funktionalisierungen unterschiedliche Wege (oder Kombinationen daraus) beschritten werden. Die Metalloxid-Partikel können z.B. wenn die Polymer-Matrix von Polyolefinen gebildet wird mit Metallocenen beladen werden und dann zur Polymerisation eingesetzt werden. Ebenso ist anstelle des

Metallocenes die Beladung mit einer polymerisationsaktiven Spezies nach Ziegler-Natta (z. B.  $TiCl_4$ ) oder Phillips möglich. Die Polymer-Matrix entsteht dabei um die Teilchen herum, was eine bessere Verteilung bewirkt als nachträgliches Vermischen beim Extrusionsprozess.

5

Eine Funktionalisierung der Metallocid-Partikel mit nucleophilen, nicht-aciden Verbindungen, zum Beispiel Polyethern, ermöglicht die direkte Trägerung Methylalumininoxan (MAO)-aktivierbarer Verbindungen; vornehmlich die von Metallocenen. Die funktionalisierten Partikel bilden zusammen mit MAO mittels koordinativer Wechselwirkungen ein Gel. Das Metallocen wird somit über das MAO an den Träger gebunden. Dabei wird eine homogene Verteilung von Träger und polymerisationsaktiver Spezies erreicht. Nach dem Trocknen ist der Katalysator direkt zur Polymerisation einsetzbar.

10

15

Übliche Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen bestehen dabei aus einer Verbindung eines Übergangsmetalls aus der 3. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems und einem Cokatalysator der üblicherweise eine Organometall-Verbindung eines (Halb-)metalls der 3 oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems ist.

20

25

30

35

Bei der Verbindung eines Übergangsmetalls aus der 3. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, die im folgenden auch als "Katalysator" bezeichnet wird, handelt es sich vorzugsweise um eine Komplexverbindung, insbesondere bevorzugt um eine Metallocenverbindung. Prinzipiell kann es sich dabei um jedes Metallocen handeln. Denkbar sind dabei verbrückte (ansa-) wie unverbrückte Metallocenkomplexe mit (substituierten) p-Liganden wie Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenyl-Liganden, wobei sich symmetrische oder unsymmetrische Komplexe mit Zentralmetallen aus der 3. bis 8. Gruppe ergeben. Vorzugsweise werden als Zentralmetall die Elemente Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Palladium, Nickel, Cobalt, Eisen und

Chrom eingesetzt, wobei Titan und insbesondere Zirconium besonders bevorzugt sind.

Geeignete Zirconiumverbindungen sind beispielsweise:

5 Bis(cyclopentadienyl)zirconium-monochlorid-monohydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)zirconium-monobromid-monohydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)methylzirconium-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)ethylzirconium-hydrid,

10 Bis(cyclopentadienyl)cyclohexylzirconium-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenylzirconium-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)benzylzirconium-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)neopentylzirconium-hydrid,

15 Bis(methylcyclopentadienyl)zirconium-monochlorid-monohydrid,  
Bis(indenyl)zirconium-monochlorid-monohydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)zirconium-dibromid,

20 Bis(cyclopentadienyl)methylzirconium-monochlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)ethylzirconium-monochlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)cyclohexylzirconium-monochlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenylzirconium-monochlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)benzylzirconium-monochlorid,

25 Bis(methylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(n-propylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,

30 Bis(iso-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(cyclopentylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(indenyl)zirconium-dichlorid,  
Bis(indenyl)zirconium-dibromid,

35 Bis(indenyl)zirconium-dimethyl,  
Bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dimethylzirconium,

Bis(cyclopentadienyl)diphenyl-zirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)dibenzylzirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)methoxyzirconium-chlorid,  
5 Bis(cyclopentadienyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)butoxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)2-ethylhexoxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)methylzirconium-ethoxid,  
10 Bis(cyclopentadienyl)methylzirconium-butoxid,  
Bis(cyclopentadienyl)ethylzirconium-ethoxid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenylzirconium-ethoxid,  
Bis(cyclopentadienyl)benzylzirconium-ethoxid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
15 Bis(indenyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)ethoxyzirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)butoxyzirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)2-ethylhexoxyzirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)phenoxyzirconium-monochlorid,  
20 Bis(cyclopentadienyl)cyclohexoxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenylmethoxyzirconium-chlorid  
Bis(cyclopentadienyl)methylzirconium-phenylmethoxid  
Bis(cyclopentadiphenyl)trimethylsiloxyzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)triphenylsiloxyzirconium-chlorid,  
25 Bis(cyclopentadienyl)thiophenylzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)neoethylzirconium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)bis(dimethylamide)zirconium,  
Bis(cyclopentadienyl)diethylamidezirconium-chlorid,  
30 Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dimethylzirconium,  
Dimethylsilylenbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium-dichlorid,  
Dimethylsilylenbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)zirconium-  
35 dichlorid,  
Dimethylensilylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)dimethylzirconium,

Ethylenbis(indenyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
Ethylenbis(indenyl)dimethylzirconium,  
Ethylenbis(indenyl)diethylzirconium,  
5 Ethylenbis(indenyl)diphenylzirconium,  
Ethylenbis(indenyl)dibenzylzirconium,  
Ethylenbis(indenyl)methylzirconium-monobromid,  
Ethylenbis(indenyl)ethylzirconium-monochlorid,  
10 Ethylenbis(indenyl)benzylzirconium-monochlorid,  
Ethylenbis(indenyl)methylzirconium-monochlorid,  
Ethylenbis(indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(indenyl)zirconium-dibromid,  
15 Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-dimethylzirconium,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)methylzirconium-monochlorid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-dibromid,  
20 Ethylenbis(4-methyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(5-methyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(6-methyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(7-methyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(5-methoxy-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
25 Ethylenbis(2,3-dimethyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(4,7-dimethoxy-1-indenyl)zirconium-dichlorid,  
Ethylenbis(indenyl)zirconium-dimethoxid,  
30 Ethylenbis(indenyl)zirconium-diethoxid,  
Ethylenbis(indenyl)methoxyzirconium-chlorid,  
Ethylenbis(indenyl)ethoxyzirconium-chlorid,  
Ethylenbis(indenyl)methylzirconium-ethoxid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-dimethoxid,  
35 Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-diethoxid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)methoxyzirconium-chlorid,

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)ethoxozirconium-chlorid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)methylzirconium-ethoxid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dimethylzirconium,  
Isopropylen(cyclopentadienyl)(1-fluorenyl)zirconium-dichlorid,  
5 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(1-fluorenyl)zirconium-dichlorid.

Geeignete Titanverbindungen sind beispielsweise:

Bis(cyclopentadienyl)titan-monochlorid-monohydrid,  
10 Bis(cyclopentadienyl)methyltitan-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenyltitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)benzyltitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)titan-dichlorid,  
15 Bis(cyclopentadienyl)dibenzyl-titan,  
Bis(cyclopentadienyl)ethoxytitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)butoxytitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)methyltitan-ethoxid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenoxytitan-chlorid,  
20 Bis(cyclopentadienyl)trimethylsiloxytitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)thiophenyltitan-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)bis(dimethylamide)titan,  
Bis(cyclopentadienyl)ethoxytitan,  
25 Bis(n-butylcyclopentadienyl)titan-dichlorid,  
Bis(cyclopentylcyclopentadienyl)titan-dichlorid,  
Bis(indenyl)titan-dichlorid,  
Ethylenbis(indenyl)titan-dichlorid  
30 Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titan-dichlorid und  
Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(tert-butylamid)titan-dichlorid.

Geeignete Hafniumverbindungen sind beispielsweise:

Bis(Cyclopentadienyl)hafnium-monochlorid-monohydrid,  
35 Bis(cyclopentadienyl)ethylhafnium-hydrid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenylhafnium-chlorid,

Bis(cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)benzyl-hafnium,  
Bis(cyclopentadienyl)ethoxyhafnium-chlorid,  
5 Bis(cyclopentadienyl)butoxyhafnium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)methylhafnium-ethoxid,  
Bis(cyclopentadienyl)phenoxyhafnium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)thiophenylhafnium-chlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)bis(diethylamid)hafnium,  
10 Ethylenbis(indenyl)hafnium-dichlorid,  
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafnium-dichlorid und  
Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafnium-dichlorid.

15 Geeignete Eisenverbindungen sind beispielsweise:  
2,6-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridineisen-dichlorid,  
2,6-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen-dichlorid

20 Geeignete Nickelverbindungen sind beispielsweise:  
(2,3-Bis-(2,6-diisopropylphenylimino)butan)nickel-dibromid,  
1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphthendiiminnickel-dichlorid,  
1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphthendiiminnickel-dibromid.

25 Geeignete Palladiumverbindungen sind beispielsweise:  
(2,3-Bis-(2,6-diisopropylphenylimino)butan)palladium-dichlorid und  
(2,3-Bis-(2,6-diisopropylphenylimino)butan)dimethylpalladium.

30 Besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz von Zirconium-Verbindungen,  
wobei die Verbindungen Bis(cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-dichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid und Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid besonders  
35 bevorzugt sind.

Bei der Verbindung eines Übergangsmetall aus der 3. bis 8. Nebengruppe kann es sich erfindungsgemäß jedoch auch um eine klassische Ziegler-Natta-Verbindung, wie Titanetrachlorid, Tetraalkoxytitan, Alkoxytitanchloride, Vanadiumhalogenide, 5 Vanadiumoxidhalogenide und Alkoxyvanadiumverbindungen in denen die Alkylreste 1 bis 20 C-Atome aufweisen, handeln.

Erfindungsgemäß können sowohl reine Übergangsmetallverbindungen als 10 Mischungen verschiedener Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden, wobei sowohl Mischungen von Metallocenen oder Ziegler-Natta-Verbindungen untereinander als auch Mischungen von Metallocenen mit Ziegler-Natta-Verbindungen vorteilhaft sein können.

15 Bei Katalysatoren nach Ziegler-Natta kann die polymerisationaktive Verbindung nach allgemein bekannten Verfahren direkt (z.B. als  $TiCl_4$ -Dampf) auf die Metallocid-Partikel ggf. unter Zusatz von Magnesiumchlorid aufgebracht werden.

20 Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösungs-, Suspensions- oder Gasphasenpolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt, wobei die Gasphasen- und die Suspensionspolymerisation ausdrücklich bevorzugt sind. Typische Temperaturen bei der Polymerisation liegen im Bereich von 0°C bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 140°C.

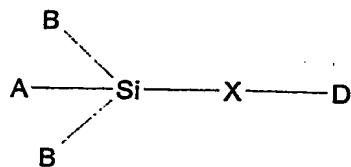
25 30 Üblicherweise für die Polyolefinproduktion eingesetzte Katalysatoren, die für hohe Produktivitäten ausgelegt sind, können durch "Verdünnen" mit entsprechend behandelten Metallocid-Partikel ebenfalls verwendet werden. Hierbei kommen bevorzugt oleinfunktionalisierte Partikel zum Einsatz, auf deren Oberfläche sich keine reaktiven Gruppen mehr befinden. Die Desaktivierung erfolgt zum einen durch die 35

Olefinfunktionalisierung und darüber hinaus durch Behandeln mit Aluminiumalkylen, z.B. Diisobutylaluminiumhydrid.

5 Es kann auch alternativ eine Verankerung der Metallocid-Partikel in der Polymer-Matrix über alkylische oder olefinische Funktionen auf der Metallocid-Oberfläche erfolgen, die als Copolymeren in das Polymer eingebaut werden um eine besonders gute Verankerung zu erreichen.

Als olefinische Funktionen werden Moleküle wie

10



15

eingesetzt,

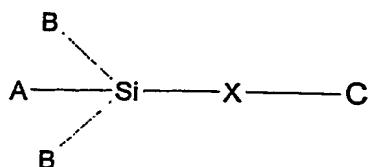
wobei A eine Alkoxygruppe, bevorzugt Ethoxy oder Methoxy, B eine ebensolche Alkoxy- oder Alkylgruppe, bevorzugt Methyl und  
20 D einen Kohlenwasserstoff mit mindestens einer endständigen Alkylfunktion, bevorzugt eine lineare Alkylkette mit endständiger Doppelbindung repräsentiert.

25

X ist entweder eine direkte oder eine Heteroatom-enthaltende Verbindung wie  $(CH_2)_n-O-$ , wobei n zwischen 1 und 5 liegt.

Für die Alkyl-Funktionen werden Moleküle wie

30



35

eingesetzt,

wobei A eine Alkoxygruppe, bevorzugt Ethoxy oder Methoxy,

B eine ebensolche Alkoxy- oder Alkylgruppe, bevorzugt Methyl und C eine Alkylkette der Länge 1-25, bevorzugt 10-20 repräsentiert.

X ist entweder eine direkte oder eine Heteroatom-enthaltende Verbindung wie  $(\text{CH}_2)_n\text{-O-}$ , wobei n zwischen 1 und 5 liegt.

5

Wie oben ausgeführt eignen sich die erfindungsgemäßen polymerbasierten Werkstoffe zum Einsatz in Gleitpaaren.

10 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten polymerbasierten Werkstoffes zur Herstellung von Gelenkimplantaten im medizinisch-technischen Bereich bzw. die 15 Verwendung zur Herstellung von Gleitpaaren, insbesondere Kugellagern, Wälzlagern, Gleitlagern, Gliederketten, Getriebezahnrädern im technischen Bereich, sowie die entsprechenden Produkte.

20 Insbesondere sind ein Gleitpaar bei dem die Gleitpartner aus metallischen, polymeren und/oder keramischen Werkstoffen bestehen, welches dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Gleitpartner im wesentlichen aus einem erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten polymerbasierten Werkstoff besteht und ein künstliches Gelenk einer Prothese, bei dem die Gelenkpartner aus metallischen, polymeren 25 und/oder keramischen Werkstoffen bestehen, welches dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Gelenkpartner im wesentlichen aus einem erfindungsgemäßen polymerbasierten Werkstoff besteht, weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

30 Gleitpaare zur technischen Verwendung können dabei alle bekannten Ausführungsformen annehmen. Insbesondere sind hier zu nennen:

35

- Gleitlager,
- Wälzlager,
- Kugellager, wobei insbesondere bevorzugt die Hülse aus dem polymerbasierten Werkstoff bestehen kann,

- Gliederketten und
- Getriebezahnräder.

5 Bei Prothesen mit künstlichen Gelenken können aufgrund der erforderlichen Verträglichkeit mit dem menschlichen oder auch tierischen Gewebe, der sogenannten Biokompatibilität, und der hohen Reibbelastung der Gelenkpartner nur wenige Werkstoffe eingesetzt werden. Von den metallischen Werkstoffen hat sich vor allem Cobalt-Chrom (CoCrMo)  
10 bewährt. Anwendungen von Titan-basierten Legierungen oder Oberflächen-modifizierten Titanlegierungen (z. B. Titan-Nitrid) sind noch im Versuchsstadium. Von den Kunststoffen kommt insbesondere Polyethylen  
15 (UHMWPE) bei den Pfannen der Hüftgelenk-Endoprothesen und als Gleitpartner der Schienbeinkomponente zum Einsatz und Aluminiumoxid und Zirkonoxid sind die brauchbaren Keramikwerkstoffe. Der Verschleiß innerhalb des künstlichen Gelenkes wird durch den gleichzeitigen Einbau von harten, unporösen Metallocid-Partikeln und fluorierten Polymeren in das PE-Formteil minimiert.  
20

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern ohne sie einzuschränken.

25

30

35

## Beispiele

### Beispiel 1: Herstellung der funktionalisierten Silica-Partikel

5           a) Funktionalisierung der Nanopartikel (Monospheres®20 (Fa. Merck))  
10          16,1 g Monospheres®20 (Fa. Merck, durchschnittlicher Durchmesser der kugelförmigen SiO<sub>2</sub>-Partikel: 20 nm, Standardabweichung der mittleren Teilchengröße < 5%) werden in 300 mL Wasser suspendiert und unter Rückfluß wird eine Lösung von 2,44 g (12,34 mmol) Trimethoxychlorpropylsilan in 25 mL Ethanol langsam zugetropft. Die Dispersion wird 24 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend werden die 15          funktionalisierten Monospheres durch Ultrafiltration gereinigt. Das resultierende Pulver wird im Vakuum getrocknet.

### b) Aufpropfen der Polyethylenoxidketten

20          2,68 g Polyethylenoxid-350 ( $M = 350 \text{ g/mol}$ ) werden bei 0°C langsam zu 221 mg Natriumhydrid in 50 mL Tetrahydrofuran gegeben. Anschließend wird 30 min bei 0°C und weitere 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt.  
25          Die Lösung wird mit einer Spritze zu einer Suspension von 5 g der Chlorpropoxy-funktionalisierten Monospher® 20 (aus Beispiel 1a) in Tetrahydrofuran gegeben. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand dreimal mit Ethanol gewaschen.

30  
Beispiel 2: Trägergestützte Metallocen-Polymerisation  
35          2g Polyethylenoxid-funktionalisierte Monospher (aus Beispiel 1) werden mit 4 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol ( $w(\text{MAO})=5\%$ ) für zwei Stunden gerührt. und mit 0,2 ml einer Lösung von Dicyclopentadienylzirconiumdichlorid in obiger MAO-Lösung ( $c(\text{Zr})= 0,05$

mol/l) versetzt. Nach 30 Min. weiteren Röhrens wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein gelb gefärbtes, fließendes Pulver, welches direkt zur Polymerisation eingesetzt wird. (Beladung: 2,3 µmol Zr / g Kat, Al/Zr = 630.)

5

10

Zur Polymerisation werden 960 mg des obigen Katalysators und 700 mg PTFE bei 70°C in einen mit 400 ml Isobutan gefüllten und mit Ethen auf 36 bar gebrachten 1 l Stahlreaktor durch eine Schleuse mittels Argonüberdruck eingeschossen. Nach 10 Min. wird die Polymerisation durch Ablassen des Druckes beendet. Ausbeute: 8,6 g farbloses, rieselfähiges Pulver.

15

#### Beispiel 3: Herstellung von C<sub>18</sub>-silanisierten Monospheres

20

25

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 132g Monospheres®-20-Dispersion und 150g Ethanol vorgelegt. Die Mischung wird auf 70°C temperiert und unter starkem Röhren werden mittels eines Tropftrichters 12,7 g ethanolischen Silanlösung über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Dabei ist darauf zu achten, dass die Lösung am Rand des Gefäßes eingeleitet wird, aber nicht mit dessen Wandung in Kontakt kommt.

Danach wird die Mischung 20 h unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wird anschließend mittels Ultrafiltration gereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

30

#### Beispiel 4: Metallocen Polymerisation

35

In einem 1l Stahlreaktor werden 10g der in Beispiel 3 hergestellten Octadodecyl-funktionalisierten Monospheres und 40 g PTFE in 400ml

Isobutan vorgelegt. Der Reaktor wird auf 70°C aufgeheizt und mit Ethen auf 36bar gebracht. Durch eine Schleuse werden 80mg Silicageträgertes Dicyclopentadienyl-zirconiumdichlorid mittels Argonüberdruck eingeschossen. Nach 60min wird die Reaktion durch Ablassen des Druckes beendet. Ausbeute: 78g farbloses Granulat (0.5-1mm Teilchendurchmesser).

10 **Beispiel 5: Ziegler-Natta-Polymerisation**

a) **Katalysatorherstellung:**

In einem Schlenckkolben werden 2,50 g eines getrockneten Magnesiumchlorid/Silica-Trägers (Sylopol™948; Fa. Grace) in 62,5 mL Hexan angeschlämmt und 12 h mit 2,35 mL Dibutylmagnesium (Fa. Aldrich) gerührt. Anschließend werden 0,34 mL Titanetetrachlorid zugegeben und weitere 3 h gerührt. Der Trägerkatalysator wird daraufhin abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

b) **Polymerisation**

In einem Druckreaktor werden 150 mg der in Beispiel 3 hergestellten Octadodecyl-funktionalisierten Monospheres und 750 mg PTFE (Teflon™; Fa. Aldrich) und 20 mg des geträgerten Katalysators aus Beispiel 5a) in 100 mL Heptan vorgelegt. Der Reaktor wird auf 70°C aufgeheizt und mit Ethen auf 5 bar gebracht. Nach 15 min wird die Reaktion durch Ablassen des Druckes beendet. Ausbeute: 5,24 g farbloses Granulat

30 Vergleichsversuche:

Analog Beispiel 5 werden hergestellt:

Vergleichsbeispiel 1: PE ohne Zusatz von PTFE und Silica

35 Vergleichsbeispiel 2: PE / Silica ohne Zusatz von PTFE

Vergleichsbeispiel 3: PE / PTFE ohne Zusatz von Silica

### Abriebtests

Der Abrieb wurde mit einem Stift-Scheibe-Prüfstand bestimmt. Ein durch Heißpressen hergestellter Zylinder von 20cm Höhe und 6mm Durchmesser wurde bei 20C mit einer konstanten Kraft von 50N auf eine mit 0,95m/s rotierende Scheibe aus poliertem Edelstahl gedrückt. Der Abrieb ergibt sich aus dem Längenverlust des Zylinders gegenüber der Laufstracke.

5

10

### Oberflächenhärte

Die Oberflächenhärte wurde mit einem Handelsüblichen, auf Shore-D eingestellten Meßgerät geprüft.

15

Es wurden folgende Werte gemessen:

Versuch	Abrieb [µm / km]	Shore-D-Härte
Vergleichsbeispiel 1	1	65
Vergleichsbeispiel 2	2,2	66
Vergleichsbeispiel 3	0,6	58
Beispiel 5	0,5	66

20

25

Das erfindungsgemäße Beispiel zeigt im Vergleich zu mit dem PTFE-behandelten Produkt (Vergleichsbeispiel 3) eine erhöhte Härte und im Vergleich zu dem unbehandelten bzw. dem Silica-behandelten Produkt eine erhöhte Abriebfestigkeit. Damit vereinigt das erfindungsgemäße Produkt die selbstschmierenden Eigenschaften der PTFE-haltigen Materialien mit der Härte von Silica-haltigen Materialien.

30

35

**Patentansprüche**

1. Polymerbasierter Werkstoff aufgebaut im wesentlichen aus einer Polymer-Matrix in die mindestens ein fluoriertes Polymeres eingelagert ist, dadurch gekennzeichnet, dass in der Polymer-Matrix Metalloxid-Partikel nanodispers und homogen verteilt sind.
2. Polymerbasierter Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxid-Partikel ausgewählt sind aus Titan-, Zink-, Zirkon-, Cer- oder Silicium-dioxid und die Metalloxid-Partikel vorzugsweise mit nicht-aciden Nucleophilen wie Polyether-Ketten funktionalisiert sind und der Werkstoff vorzugsweise 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 - 5 Gew.-% Metalloxid-Partikel enthält.
3. Polymerbasierter Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxid-Partikel mit Polyethylenoxid-Ketten funktionalisiert sind.
4. Polymerbasierter Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass alkyl- und / oder olefin-funktionalisierte Metalloxid-Partikel eingesetzt werden.
5. Polymerbasierter Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem fluorierten Polymeren um Polytetrafluorethylen handelt und der Werkstoff vorzugsweise 1-50 Gew.-%, insbesondere 5-30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10-25 Gew.-% fluoriertes Polymer enthält.

5            6. Polymerbasierter Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallocid-Partikel eine Teilchengrößenverteilung aufweisen bei der die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 500 nm unter 0,5 Gew.-% liegen, wobei vorzugsweise die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 100 nm unter 0,5 Gew.-% liegen und insbesondere bevorzugt die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 50 nm unter 0,5 Gew.-% liegen.

10            7. Verfahren zur Herstellung eines polymerbasierten Werkstoffes aufgebaut im wesentlichen aus einer Polymer-Matrix in die mindestens ein Granulat mindestens eines fluorierten Polymeren und Metallocid-Partikel eingelagert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallocid-Partikel und das mindestens eine fluorierte Polymere bereits während des Polymerisationsprozesses der Polymer-Matrix in die Matrix eingebunden werden.

15            8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Polyethylenoxid-funktionalisierte Silica-Partikel als Katalysatorträger verwendet werden.

20            9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine polymerisationsaktive Species vom Ziegler-Natta oder Phillips-Typ auf die Metallocid-Partikel aufgebracht wird.

25            10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass einem Katalysator alkyl- und / oder olefin-funktionalisierte Metallocid-Partikel in ausreichender Menge

30

35

beigemengt werden und diese Mischung zur Polymerisation eingesetzt wird.

- 5        11. Verwendung eines polymerbasierten Werkstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines polymerbasierten Werkstoffes hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10 zur Herstellung von Gleitpaaren, insbesondere Kugellagern, Wälzlagern, Gleitlagern, Gliederketten, Getriebezahnräder im technischen Bereich oder Gelenkimplantaten im medizinisch-technischen Bereich.
- 10
- 15        12. Gleitpaar bei dem die Gleitpartner aus metallischen, polymeren und/oder keramischen Werkstoffen bestehen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Gleitpartner im wesentlichen aus einem polymerbasierten Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines polymerbasierten Werkstoff hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10 besteht.
- 20
- 25        13. Künstliches Gelenk einer Prothese, bei dem die Gelenkpartner aus metallischen, polymeren und/oder keramischen Werkstoffen bestehen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Gelenkpartner im wesentlichen aus einem polymerbasierten Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines polymerbasierten Werkstoff hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10 besteht.
- 30

### Polymerbasierter Werkstoff

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein polymerbasierter Werkstoff,  
der im wesentlichen aufgebaut ist aus einer Polymer-Matrix in die  
mindestens ein fluoriertes Polymeres eingelagert ist und der dadurch  
gekennzeichnet ist, dass in der Polymer-Matrix Metallocid-Partikel  
10 nanodispers und homogen verteilt sind, sowie dessen Herstellung und  
Verwendung.

15

20

25

30

35